

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Я. МАРГОЛИС и О. М. ТОДЕС

ОТРАВЛЕНИЕ И „МОДИФИЦИРОВАНИЕ“ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 31 III 1947)

В ранее опубликованных работах (1, 2) нами была изучена кинетика окисления изооктана в струе на катализаторах, принадлежащих по своей структуре к типу шпинелей (хромиты, алюминаты и др.). Реакция каталитического сжигания идет в этом случае по второму порядку относительно изооктана. Константа скорости реакции (рассчитанная на единицу веса катализатора) в очень широком интервале температур, порядка 300° С, изменяется по закону Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}. \quad (1)$$

Различные катализаторы отличаются друг от друга численными значениями энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 . Как правило, величины E и k_0 для разных катализаторов меняются симбатно и $\lg k_0$ линейно возрастает с E . Благодаря этому кривые зависимости активности (измеряемой величиной полной константы скорости реакции k) от температуры для различных контактов взаимно пересекаются, и катализатор, наиболее активный при низких температурах, становится наименее активным при более высоких температурах.

В прежних работах Рогинского и его сотрудников при изучении газового промотирования (3) было показано, что концентрационная изотерма примеси имеет оптимум по каталитической активности. Иными словами, очень малые количества добавок играют роль промоторов, а дальнейшее увеличение их количества отравляет катализатор. В связи с этим нам казалось интересным на примере изученного нами каталитического окисления изооктана проследить влияние малых добавок на катализаторы шпинельного типа.

В качестве отравляющих добавок к исходным катализаторам (магний-хромовому $MgCr_2O_4 + MgO$ и медно-хромовому $CuCr_2O_4 + CuO$) нами были выбраны устойчивые по отношению к окислению и малолетучие неорганические кислоты: фосфорная, борная и серная (последняя в виде $BaSO_4$). Готовый катализатор пропитывался определенным, заданным количеством добавляемой кислоты, а затем наносился на трегер — асбест и сушился при 100° С. Концентрация добавок варьировалась от 0,5 до 10% по весу от исходного катализатора. Эти кислоты и их соли в наших условиях практически не катализируют реакции окисления изооктана.

На полученной серии контактов с различными содержаниями добавок была изучена кинетика каталитического окисления в динамической установке, описанной ранее (2). Для сопоставления активности

этих катализаторов простое сравнение величины выхода конечных продуктов сжигания изооктана (CO_2 или H_2O) не показательно. Оказалось, что при возрастании содержания добавки порядок реакции окисления изооктана постепенно снижался от второго до первого, при очень больших количествах кислот даже до нулевого. Поэтому

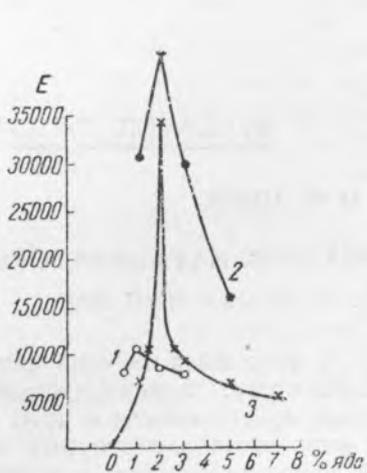


Рис. 1. Влияние добавки (1 — H_3BO_4 , 2 — BaSO_4 , 3 — H_3PO_4) на активность магний-хромового контакта

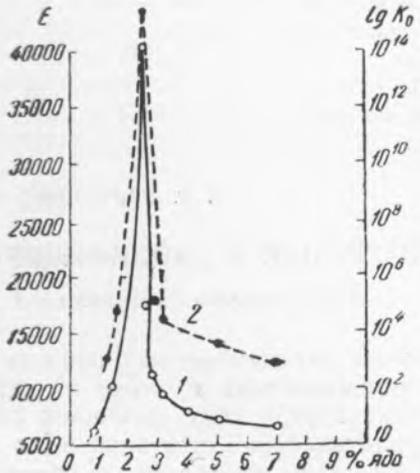


Рис. 2. Влияние добавки (H_3PO_4) на активность магний-хромового контакта. 1 — E , 2 — k_0

выход реакции при какой-то постоянной температуре, заданной скорости струи и начальной концентрации изооктана меняется незакономерно с ростом содержания добавок и не может непосредственно характеризовать активность различных катализаторов.

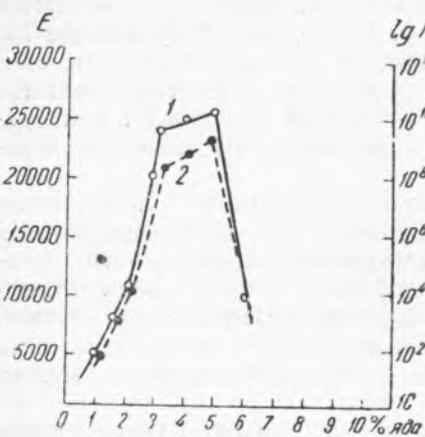


Рис. 3. Влияние добавки (H_3PO_4) на активность медно-хромового контакта. 1 — E , 2 — k_0

В области концентраций добавок, в которой реакция протекает по первому порядку, константа скорости для всех катализаторов экспоненциально возрастает с температурой по закону Аррениуса (1) в интервале 150°C . При этом катализаторы с различным содержанием добавок отличаются друг от друга значениями энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 , меняющимися симбатно друг с другом.

С ростом концентрации добавок величины E и k_0 сначала возрастают, одновременно достигая своих максимальных значений, а затем начинают падать, как показано на рис. 1, 2 и 3. Для медно-хромового и магний-хромового катализаторов с различными количествами добавленных кислот мы получили одинаковую общую линейную зависимость $\lg k_0$ от E , изображенную на рис. 4. Для каждой добавки, по мере роста концентрации последней, точки, изображающие на рис. 4 различные катализаторы, сначала передвигаются по прямой вправо и вверх, доходят до максимальных для данной добавки значений E и $\lg k_0$, а затем начинают перемещаться обратно влево и вниз по той же прямой.

Благодаря симбатному изменению E и k_0 и в этом случае кривые зависимости активности k от температуры T для катализаторов с различным содержанием добавок взаимно пересекаются. Таким образом одно и то же количество добавок при одних температурах уменьшает активность катализатора — „отравляет“ катализатор, а при других температурах, наоборот, увеличивает активность — „промотирует“ катализатор, причем каждый из этих эффектов может быть весьма велик.

Полученные результаты расширяют наши сведения о возможности двойственного влияния различных примесей на активность катализаторов. В прежних работах (3) было показано, что некоторые добавки при одинаковых условиях опыта в малых количествах могут про-

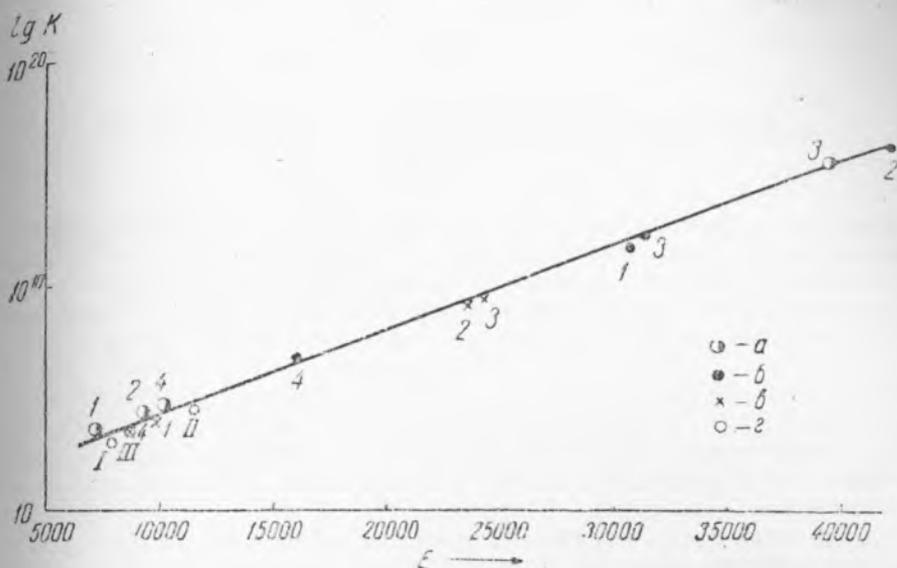


Рис. 4. Зависимость $\lg k_0$ от E для различных контактов. a — Mg—Cr: 1 — 1%, 2 — 1,5%, 3 — 2%, 4 — 2,5% H_3PO_4 . b — Mg—Cr: 1 — 1%, 2 — 2%, 3 — 3%, 4 — 5% $BaSO_4$. c — Cu—Cr: 1 — 2%, 2 — 3%, 3 — 4%, 4 — 6% H_3PO_4 . d — Cu—Cr: 1 — 0,5%, II — 1%, III — 2% H_3BO_4 .

тировать, а в больших дозах отравлять катализатор. В этом исследовании нам удалось показать, что данное количество добавки может одновременно играть роль контактного яда и промотора в различных областях температуры.

Для всей этой группы явлений С. З. Рогинским был предложен новый термин — „модифицирование“ катализаторов добавками. Модифицирующие добавки в одних условиях ведут себя как контактные яды, в других — как промоторы.

Наблюдавшееся нами модифицирующее действие минеральных кислот на шпинельные катализаторы не может быть объяснено блокировкой однородной или неоднородной поверхности исходного контакта, так как блокировка части активных участков в любых условиях должна приводить к уменьшению суммарной активности катализатора. Эти явления также не могут быть объяснены представлением о возникновении определенных устойчивых химических соединений добавки с исходным катализатором, поскольку модифицирующие примеси непрерывно и по весьма своеобразному закону (рис. 1, 2 и 3) изменяют кинетические характеристики катализатора. Причины возникновения явлений модифицирования контактов и линейной связи E и $\lg k_0$

(наблюдавшейся в некоторых случаях ранее (⁴, ⁵)) в настоящее время не могут считаться установленными.

Отдел катализа и топохимии
Института физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
31 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, ДАН, **52**, 519 (1946). ² Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, Изв. АН СССР, ОХН, № 5 (1947). ³ С. З. Рогинский, ДАН, **30**, № 1 (1941); С. З. Рогинский и К. Аблезова, Z. phys. Chem. (A), **174**, 449 (1935). ⁴ С. З. Рогинский, Усп. физ. наук, **11**, 16 (1931); С. З. Рогинский и Л. Розенкевич, ЖФХ, **1**, в. 3, 292 (1930); **2**, в. 3—4, 623 (1931). ⁵ А. А. Баландин, Z. phys. Chem. (B), **19**, 451 (1932).